

B8

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-207155

(43)Date of publication of application : 22.07.2004

(51)Int.Cl.

H01M 8/24  
H01M 8/02

(21)Application number : 2002-377585

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 26.12.2002

(72)Inventor : MATSUURA TSUKASA

TAKAHASHI MITSUGI

KOTOGAMI YOSHIHIDE

FUKUMOTO HISATOSHI

AIHARA SHIGERU

HIROI OSAMU

SATO TAKEHIKO

YABE HIDETAKA

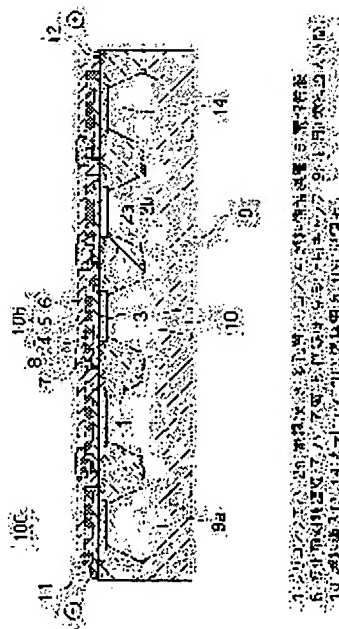
FUKAMI TATSUYA

## (54) FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a fuel cell and a manufacturing method thereof realizing compactness and high voltage by forming a series structure of unit cells on a silicon wafer.

**SOLUTION:** The plurality of unit cells 106 formed by laminating a fuel side catalyst layer 4, an electrolyte film 5 and an oxidizing agent side catalyst layer 6 are formed on the surface of the silicon wafer 1, and cavities 14 are formed below respective unit cells 106. The plurality of unit cells 106 are connected in series by electrically connecting the fuel side catalyst layer 4 of one of the unit cells 106 of different unit cells 106 and the oxidizing agent side catalyst layer 6 of the other unit cell 106 via a barrier layer 7 made of a conductive material. The fuel side catalyst layer 4 and an exposing part of the electrolyte film 5 from the oxidizing agent



side catalyst layer 6 are buried in an insulating body 7.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-207155

(P2004-207155A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 8/24

H O 1 M 8/24

E

5 H O 2 6

H O 1 M 8/02

H O 1 M 8/24

R

H O 1 M 8/02

Y

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-377585 (P2002-377585)  
 (22) 出願日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(71) 出願人 000006013  
 三菱電機株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
 (74) 代理人 100057874  
 弁理士 曾我 道照  
 (74) 代理人 100110423  
 弁理士 曾我 道治  
 (74) 代理人 100084010  
 弁理士 古川 秀利  
 (74) 代理人 100094695  
 弁理士 鈴木 憲七  
 (74) 代理人 100111648  
 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池およびその製造方法

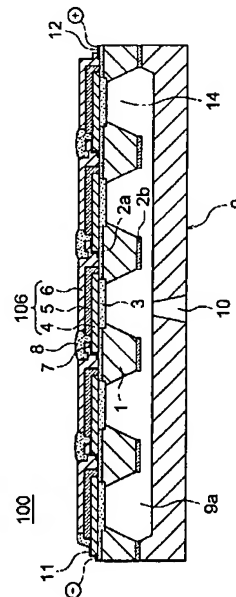
## (57) 【要約】

【課題】この発明は、単電池の直列構造体をシリコンウエハに形成するようにし、小型、高電圧を実現できる燃料電池およびその製造方法を得る。

【解決手段】燃料側触媒層4、電解質膜5および酸化剤側触媒層6を積層してなる単電池106がシリコンウエハ1の表面に複数形成され、各単電池106の下部にキャビティ14が形成されている。そして、複数の単電池106は、異なる単電池106の一方の単電池106の燃料側触媒層4と他方の単電池106の酸化剤側触媒層6とがイオン非透過性の導電性材料からなるバリア層7を介して電気的に接続して直列に接続されている。そして、燃料側触媒層4および電解質膜5の酸化剤側触媒層6からの露出部が絶縁体7に埋設されている。

【選択図】

図1



1:シリコンウエハ 2a:燃料側触媒層 3:多孔質シリコン 4:燃料側触媒層 5:電解質膜  
 6:酸化剤側触媒層 7:バリア層 8:封止用キャップ 9a:凹部(燃料導入空間)  
 10:燃料導入口 100:燃料電池 106:単電池

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

シリコンウエハと、シリコンウエハの表面に互いに離間して形成された複数の多孔質シリコン、上記シリコンウエハの表面の多孔質シリコン非形成領域に形成された絶縁膜と、上記複数の多孔質シリコンのそれぞれの上に成膜された燃料側触媒層、この燃料側触媒層上に成膜された電解質膜およびこの電解質膜上に成膜された酸化剤側触媒層からなる複数の単電池と、上記シリコンウエハの各単電池形成領域の下部に裏面側から上記多孔質シリコンに至るように形成された複数のキャビティと、上記シリコンウエハの裏面に接合されて上記複数のキャビティへの燃料導入空間を形成するとともに、該燃料導入空間に燃料を導入する燃料導入口が形成された封止用キャップとを備え、

10

上記複数の単電池が、異なる単電池の一方の単電池の上記燃料側触媒層と他方の単電池の上記酸化剤側触媒層とをイオン非透過性の導電性材料からなるバリア層を介して電気的に接続して直列に接続され、かつ、上記燃料側触媒層および上記電解質膜の上記酸化剤側触媒層からの露出部が絶縁体に埋設されていることを特徴とする燃料電池。

## 【請求項2】

シリコンウエハと、上記シリコンウエハの表面の形成された絶縁膜と、上記シリコンウエハの上記絶縁膜上に互いに離間して成膜された燃料側触媒層、この燃料側触媒層上に成膜された電解質膜およびこの電解質膜上に成膜された酸化剤側触媒層からなる複数の単電池と、上記シリコンウエハの各単電池形成領域の下部に裏面側から上記燃料側触媒層に至るように形成された複数の貫通孔と、上記シリコンウエハの裏面に接合されて上記複数の貫通孔への燃料導入空間を形成するとともに、該燃料導入空間に燃料を導入する燃料導入口が形成された封止用キャップとを備え、

20

上記複数の単電池が、異なる単電池の一方の単電池の上記燃料側触媒層と他方の単電池の上記酸化剤側触媒層とをイオン非透過性の導電性材料からなるバリア層を介して電気的に接続して直列に接続され、かつ、上記燃料側触媒層および上記電解質膜の上記酸化剤側触媒層からの露出部が絶縁体に埋設されていることを特徴とする燃料電池。

## 【請求項3】

上記複数の単電池の上記燃料側触媒層の下部および上記酸化剤側触媒層の上部の少なくとも一方に集電電極が形成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の燃料電池。

30

## 【請求項4】

上記多孔質シリコンが集電機能を有するように構成されていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

## 【請求項5】

燃料排出口が上記封止用キャップに形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の燃料電池。

## 【請求項6】

上記封止用キャップが上記シリコンウエハに陽極接合により接合されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の燃料電池。

## 【請求項7】

請求項1記載の燃料電池の製造方法であって、複数の多孔質シリコンを(100)方位のシリコンウエハの表面に互いに離間して形成し、該シリコンウエハおよび該多孔質シリコンの表面を熱酸化する工程と、強アルカリ溶液を用いて、上記シリコンウエハの裏面側から上記多孔質シリコンに至るように該シリコンウエハをエッチングしてキャビティを形成する工程とを有することを特徴とする燃料電池の製造方法。

40

## 【請求項8】

請求項1又は請求項2記載の燃料電池の製造方法であって、材料溶液をスピンコート又はスクリーン印刷によりシリコンウエハの表面側に塗布し、その塗布膜をエッチング又はリフトオフでパターンニングして燃料側触媒層、電解質膜および酸化剤側触媒層の少なくとも1つを形成する工程を有することを特徴とする燃料電池の製造方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、燃料電池およびその製造方法に関し、特に小型の電力源として用いられる燃料電池およびその製造方法に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

従来の燃料電池では、燃料側触媒層および酸化剤側触媒層を両側に配した電解質保持体を一對の電極基材間に挟み込んで構成された複数の積層体を将棋倒しの状態に配列し、全体を上下方向に加圧してプレス整形して、複数の単電池が直列に接続された単電池の直列構造体を作製していた。そして、この単電池の直列構造体をガス流路が形成されたガス分離板を介して積層して、燃料電池を構成していた（例えば、特許文献1参照）。

10

【0003】

## 【特許文献1】

特公平6-65045号公報（第1図および第4図）

【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

この従来の燃料電池では、電極基材および電解質保持体のバルク材料の積層体を将棋倒しの状態に配列し、全体をプレス成形して単電池の直列構造体を作製しているの、製品精度がせいせいサブミリオオーダーであり、燃料電池の小型化が図れないという課題があった。

20

【0005】

この発明は、上記の課題を解消するためになされたもので、単電池の直列構造体をシリコンウエハに形成するようにし、小型、高電圧を実現できる燃料電池およびその製造方法を提供するものである。

【0006】

## 【課題を解決するための手段】

この発明に係る燃料電池は、シリコンウエハと、シリコンウエハの表面に互いに離間して形成された複数の多孔質シリコン、上記シリコンウエハの表面の多孔質シリコン非形成領域に形成された絶縁膜と、上記複数の多孔質シリコンのそれぞれの上に成膜された燃料側触媒層、この燃料側触媒層上に成膜された電解質膜およびこの電解質膜上に成膜された酸化剤側触媒層からなる複数の単電池と、上記シリコンウエハの各単電池形成領域の下部に裏面側から上記多孔質シリコンに至るように形成された複数のキャビティと、上記シリコンウエハの裏面に接合されて上記複数のキャビティへの燃料導入空間を形成するとともに、該燃料導入空間に燃料を導入する燃料導入口が形成された封止用キャップとを備え、上記複数の単電池が、異なる単電池の一方の単電池の上記燃料側触媒層と他方の単電池の上記酸化剤側触媒層とをイオン非透過性の導電性材料からなるバリア層を介して電氣的に接続して直列に接続され、かつ、上記燃料側触媒層および上記電解質膜の上記酸化剤側触媒層からの露出部が絶縁体に埋設されているものである。

30

【0007】

また、この発明に係る燃料電池は、シリコンウエハと、上記シリコンウエハの表面の形成された絶縁膜と、上記シリコンウエハの上記絶縁膜上に互いに離間して成膜された燃料側触媒層、この燃料側触媒層上に成膜された電解質膜およびこの電解質膜上に成膜された酸化剤側触媒層からなる複数の単電池と、上記シリコンウエハの各単電池形成領域の下部に裏面側から上記燃料側触媒層に至るように形成された複数の貫通孔と、上記シリコンウエハの裏面に接合されて上記複数の貫通孔への燃料導入空間を形成するとともに、該燃料導入空間に燃料を導入する燃料導入口が形成された封止用キャップとを備え、上記複数の単電池が、異なる単電池の一方の単電池の上記燃料側触媒層と他方の単電池の上記酸化剤側触媒層とをイオン非透過性の導電性材料からなるバリア層を介して電氣的に接続して直列に接続され、かつ、上記燃料側触媒層および上記電解質膜の上記酸化剤側触媒層からの露

40

50

出部が絶縁体に埋設されているものである。

【0008】

また、この発明に係る燃料電池の製造方法は、複数の多孔質シリコンを（100）方位のシリコンウエハの表面に互いに離間して形成し、該シリコンウエハおよび該多孔質シリコンの表面を熱酸化する工程と、強アルカリ溶液を用いて、上記シリコンウエハの裏面側から上記多孔質シリコンに至るように該シリコンウエハをエッチングしてキャビティを形成する工程とを有するものである。

【0009】

また、この発明に係る燃料電池の製造方法は、材料溶液をスピンコート又はスクリーン印刷によりシリコンウエハの表面側に塗布し、その塗布膜をエッチング又はリフトオフでパターンニングして燃料側触媒層、電解質膜および酸化剤側触媒層の少なくとも1つを形成する工程とを有するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態を図について説明する。

実施の形態1.

図1はこの発明の実施の形態1に係る燃料電池を示す断面図、図2および図3はそれぞれこの発明の実施の形態1に係る燃料電池の製造方法を説明する工程断面図である。

【0011】

図1において、5つの多孔質シリコン3が、それぞれ所定の面積を有し、かつ、互いに離間してシリコンウエハ1の表面に1列に配列する島状に形成されている。そして、絶縁膜2aが、シリコンウエハ1の表面の多孔質シリコン3の非形成領域に形成されている。また、キャビティ14が各多孔質シリコン3の形成領域に対応してシリコンウエハ1の裏面側から多孔質シリコン3に至るように形成されている。さらに、絶縁膜2bが、シリコンウエハ1の裏面のキャビティ14の非形成領域に形成されている。

【0012】

燃料側触媒層4が、各多孔質シリコン3を覆い、かつ、互いに離間してシリコンウエハ1の表面側に1列に配列する島状に形成されている。電解質膜5が、燃料側触媒層4の配列方向の一侧（図1中左側）を露出するように各燃料側触媒層4を覆い、かつ、互いに離間してシリコンウエハ1の表面側に1列に配列する島状に形成されている。また、イオン非透過性の導電性材料からなるバリア層7が、燃料側触媒層4の露出部の一部と絶縁膜2aとに跨り、かつ、電解質膜5から離間してシリコンウエハ1の表面側に島状に形成されている。さらに、酸化剤側触媒層6が、各電解質膜5をほぼ覆い、かつ、各電解質膜5の配列方向の他側（図1中右側）に位置するバリア層7をほぼ覆うようにシリコンウエハ1の表面側に互いに離間して1列に配列する島状に形成されている。この酸化剤触媒層6は、燃料側触媒層4に直接接しないように形成されている。また、絶縁体8が、燃料側触媒層4、電解質膜5およびバリア層7の露出部を埋設するように形成されている。なお、酸化剤触媒層6の多孔質シリコン3の形成領域上部は露出されている。

また、負極11が配列方向の一侧端部（図1中左側）に位置する燃料側触媒層4に電氣的に接続されるように形成され、正極12が配列方向の他側端部（図1中右側）に位置する酸化剤側触媒層6に電氣的に接続されるように形成されている。

【0013】

そして、封止用キャップ9がシリコンウエハ1の裏面に接合されている。この封止用キャップ9は、シリコンウエハ1側に凹部9aが形成され、各キャビティ14を連通する燃料導入空間を構成している。また、封止用キャップ9には、少なくとも1つの燃料導入口10が凹部9aと外部とを連通するように形成されている。

【0014】

このように作製された燃料電池100においては、燃料側触媒層4と酸化剤側触媒層6とにより電解質膜5を挟持して構成された5つの単電池106が1列に配列され、隣り合う単電池106の燃料側触媒層4と酸化剤触媒層6とがバリア層7を介して電氣的に接続さ

10

20

30

40

50

れて、5つの単電池106が正極12と負極11との間に直列に接続されて構成されている。そして、燃料が燃料導入口10からキャビティ14および多孔質シリコン3を介して各単電池106の燃料側触媒層4に供給され、空気中の酸素が各単電池106の酸化剤側触媒層6に供給される。

#### 【0015】

ついで、この燃料電池100の動作について説明する。

まず、燃料である水素ガスが燃料導入口10から導入され、各キャビティ14から多孔質シリコン3内を透過し、各単電池106の燃料側触媒層4に供給される。一方、空気が各単電池106の酸化剤側触媒層6に供給される。

そして、燃料側触媒層4において、水素が酸化され、水素イオンと電子が生成される。一方、酸化剤側触媒層6において、燃料側触媒層4から電解質膜5中を移動して酸化剤側触媒層6に到達した水素イオンが、酸化剤側触媒層6内の空気中の酸素および外部回路を介して酸化剤側触媒層6に供給された電子と反応し、水が生成される。そして、この化学反応で生成された電子を外部回路により電流として取り出すことになる。

ここで、各単電池106は、厚さ：約1mm、幅：3mm、長さ：3mmを有し、約0.5Vの発電電圧となる。そこで、本燃料電池100では、約2.5Vの電圧を得ることができ。

#### 【0016】

つぎに、この燃料電池100の製造方法について図2および図3を参照しつつ説明する。まず、図2の(a)に示されるように、シリコン窒化膜13をシリコンウエハ1の表面に成膜する。ここで、シリコン窒化膜13が密な膜となるようにLPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)により成膜することが望ましい。また、内部応力に起因する膜の剥離を防止するために、0.3 $\mu$ m (3000Å)以下の膜厚にシリコン窒化膜13を成膜することが望ましい。

ついで、写真製版技術およびエッチング技術（反応性イオンエッチング或いは熱リン酸）を用いてシリコン窒化膜13をパターニングする。これにより、図2の(b)に示されるように、シリコン窒化膜13が部分的に除去され、所定面積を有する島状のシリコン窒化膜除去領域30が5×nのマトリックス状に形成される。

そして、シリコンウエハ1をフッ酸中で電気化学エッチングする。これにより、図2の(c)に示されるように、多孔質シリコン3がシリコンウエハ1のシリコン窒化膜除去領域30に深さ（厚み）1 $\mu$ m～100 $\mu$ mに形成される。

#### 【0017】

ついで、シリコン窒化膜13を熱リン酸等で除去した後、シリコンウエハ1全体を熱酸化する。これにより、図2の(d)に示されるように、シリコン酸化膜からなる絶縁膜2a、2bがシリコンウエハ1の露出部分に1 $\mu$ m以下の厚みに形成される。このとき、多孔質シリコン3も同時に酸化される。

そして、写真製版技術およびエッチング技術を用いてシリコンウエハ1の裏面に形成された絶縁膜2bをパターニングする。これにより、図2の(e)に示されるように、多孔質シリコン3の形成領域に相対する絶縁膜2bの部位が除去され、所定面積を有する島状の絶縁膜除去領域31が5×nのマトリックス状に形成される。

#### 【0018】

ついで、KOH（水酸化カリウム）溶液、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）溶液等の強アルカリ溶液を用いて、シリコンウエハ1をエッチングする。これにより、図2の(f)に示されるように、シリコンウエハ1の一部が絶縁膜除去領域31から多孔質シリコン3に至るよう除去され、キャビティ14が形成される。なお、強アルカリ溶液を用いたウエットエッチング法に代えて、シリコン反応性ガスを用いたドライエッチング法によりキャビティ14を形成してもよい。ここで、絶縁膜2bを除去する場合には、図2の(f)の工程の後、シリコンウエハ1の裏面側をフッ酸等に浸して絶縁膜2bを除去することになる。また、キャビティ14の内側全面に絶縁膜2bを形成する場合には、図2の(f)の工程の後、シリコンウエハ1を熱酸化することになる。

10

20

30

40

50

## 【0019】

ついで、図3の(a)に示されるように、封止用キャップ9をシリコンウエハ1の裏面に接合する。この封止用キャップ9の接合面側には、1列に配列された5個のキャビティ14を連通する凹部9aがn列形成され、燃料導入口10が各凹部9aと外部とを連通するように形成されている。また、封止用キャップ9とシリコンウエハ1との接合は、接着剤或いは陽極接合が用いられる。なお、陽極接合を用いた場合、封止用キャップ9を精度よく強固にシリコンウエハ1に接合できる。そして、陽極接合する場合には、得られる接合力の観点から絶縁膜2bの厚みを0.2 $\mu$ m(2000Å)以下にすることが望ましく、絶縁膜2bを完全に除去すればさらに大きな接合力を得ることができる。この封止用キャップ9の接合工程は、後述する図3の(b)、(c)、(d)のいずれの工程の後に行ってもよい。

10

## 【0020】

そして、図3の(b)に示されるように、燃料側触媒液をスピンコート等の方法によりシリコンウエハ1の表面に塗布し、所望の形状にパターニングした後、約100℃で熱処理を施し、燃料側触媒層4を形成する。燃料側触媒層4は10 $\mu$ m程度の厚みが必要であることから、パターニングはレジストのリフトオフで行うことが好ましい。この燃料側触媒層4は、各多孔質シリコン3の形成領域を覆い、かつ、互いに離間する島状に形成されている。

ついで、図3の(b)に示されるように、電解質液をスピンコート等の方法によりシリコンウエハ1の表面に塗布し、所望の形状にパターニングした後、熱処理を施し、電解質膜5を形成する。電解質膜5は20 $\mu$ m~50 $\mu$ m程度の厚みとすることが望ましく、パターニングはレジストのリフトオフで行うことが好ましい。また、電解質膜5は、燃料側触媒層4の配列方向の一侧を露出するように各燃料側触媒層4を覆い、かつ、互いに離間する島状に形成されている。なお、電解質膜5は、隣接する燃料側触媒層4に跨ることなく形成されている。

20

## 【0021】

そして、例えばチタンをスパッタリング、真空蒸着等の方法によりシリコンウエハ1の表面に成膜し、所望の形状にパターニングする。これにより、各バリア層7が、図3の(c)に示されるように、燃料側触媒層4の露出部分と燃料側触媒層4の配列方向の一侧の絶縁膜2aとに跨るパターンに形成される。この時、負極11および正極12が同時に形成される。

30

ついで、図3の(c)に示されるように、酸化剤側触媒液をスピンコート等の方法によりシリコンウエハ1の表面に塗布し、所望の形状にパターニングした後、約100℃で熱処理を施し、酸化剤側触媒層6を形成する。酸化剤側触媒層6は10 $\mu$ m程度の厚みが必要であることから、パターニングはレジストのリフトオフで行うことが好ましい。また、酸化剤側触媒層6は、各電解質膜5を覆い、かつ、互いに離間する島状に形成されている。そして、酸化剤側触媒層6は、配列方向の他側のバリア層7上に至るように形成されている。

## 【0022】

そして、図3の(d)に示されるように、絶縁材料をスパッタリングや塗布により成膜し、パターニングして、絶縁体8を形成する。この絶縁体8は、少なくとも酸化剤側触媒層6の多孔質シリコン3の形成領域上部を露出させ、かつ、少なくとも燃料側触媒層4および電解質膜5の露出部分を埋設するように形成されている。これにより、直列に接続された5つの単電池106の列がシリコンウエハ1にn列形成される。

40

その後、シリコンウエハ1を直列に接続された5つの単電池106の列毎にダイシングにより切断分離し、n個の燃料電池100が得られる。

## 【0023】

このように、この実施の形態1によれば、シリコンウエハ1上に複数の単電池106を形成し、燃料側触媒層4と酸化剤側触媒層6とをバリア層7を介して電氣的に接続して複数の単電池106を直列に接続しているため、薄型かつ小型の燃料電池100が得られ、小

50



型の電子機器の電源用として適用できる。

また、隣り合う単電池106の一方の単電池106の燃料側触媒層4と他方の単電池106の酸化剤側触媒層6とを接続するバリア層7が水素イオンの透過を阻止できる導電性材料で作製されているので、燃料側触媒層4で生成された水素イオンが直接酸化剤側触媒層6に移動することなく、電解質膜5を介して酸化剤側触媒層6側に移動され、発電効率の低下が抑えられる。

また、燃料側触媒層4および電解質膜5の酸化剤側触媒層6からの露出部が絶縁材8により埋設されているので、燃料側触媒層4で生成された水素イオンが酸化剤側触媒層6に移動せずに外部に逃げるのが阻止され、発電効率の低下が抑えられる。

#### 【0024】

また、この燃料電池100の製造方法では、IC製造プロセスと同様な、いわゆるマイクロマシニング技術を用いて、成膜、アライメント、パターニングを行っているので、超小型の単電池106をシリコンウエハ1上に一括して多数作製することができる。そこで、高精度、小型で量産性に優れ、燃料電池を安価に製造することができる。また、シリコンウエハ1上に単電池106を多数形成でき、かつ、それらを簡易に直列に接続できるので、高電圧の平面型燃料電池を簡易に安価に製造することができる。

#### 【0025】

ここで、シリコンウエハ1のウエハ方位は、キャビティ14を形成する方法によって適宜選択すればよい。つまり、異方性エッチングによりキャビティ14を形成する場合には、(100)方位が望ましい。この場合、酸化膜の部分でエッチングが自動的に止まるので、キャビティ14の製造プロセスが容易となり、量産性がよい。また、ドライエッチングによりキャビティ14を形成する場合には、ウエハ方位はどの方位でもよい。また、シリコンウエハ1は、n型でも、p型でもよいが、多孔質シリコン3がスポンジ構造になりやすいn型のシリコンウエハ1がより望ましい。

また、絶縁膜2a、2bには、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜が用いられるが、プロセス上の取り扱いが容易であることからシリコン酸化膜を用いることが望ましい。また、絶縁膜2bは製造工程中に必要となるが、動作には直接関係がなく、最終形態として省略してもよい。あるいは、キャビティ14の側面を含め、キャビティ14内の全面に形成してもよい。

また、多孔質シリコン3は、孔径を数十 $\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましく、孔径が数nmで、スポンジ状であればさらに望ましい。

また、燃料側触媒層4および酸化剤側触媒層6には、例えばカーボンと白金とからなる膜が用いられる。

#### 【0026】

また、電解質膜5には、例えば固体高分子電解質膜が用いられ、具体的には、ナフィオン（デュポン社の登録商標）、アシアレックス（旭化成（株）の登録商標）、フレミオン（旭硝子（株）の登録商標）が用いられる。

また、バリア層7は、燃料イオン、即ち水素イオンが燃料側触媒層4から電解質膜5を通ることなく酸化剤側触媒層6に透過することを防止する機能を有するものである。そこで、バリア層7は、水素イオンの透過を阻止できるイオン非透過性の導電性材料であればよく、例えばチタン、クロム、ニッケル、アルミ、白金、金等の金属、それらの金属の合金あるいはシリサイド等を用いることができる。

#### 【0027】

また、絶縁体8は、水素イオンが燃料側触媒層4および電解質膜5から空気に逃げるのを防止する機能を有するものであり、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン樹脂やフッ素樹脂のゴム等を用いることができる。

また、封止用キャップ9は、燃料を各キャビティ14に行き渡らせるためのもので、樹脂、シリコン、ガラス等を用いることができる。そして、封止用キャップ9がシリコンウエハ1に接合されていることから、シリコンウエハ1と熱膨張係数の近い材料、例えばホウケイ酸ガラスの一種であるバイレックス（登録商標）を用いることが望ましく、シリコン

10

20

30

40

50

ウエハであればさらに望ましい。

また、燃料側触媒層 4、電解質膜 5、酸化剤側触媒層 6 および絶縁体 8 の塗布方法は、上記の方法に限らず、例えばスクリーン印刷を用いてもよい。

#### 【0028】

実施の形態 2.

この実施の形態 2 による燃料電池 101 は、図 4 に示されるように、各単電池 106 の形成領域の下部にシリコンウエハ 1 の裏面から燃料側触媒層 4 に至るように多数の貫通孔 15 がシリコンウエハ 1 に形成されている。この貫通孔 15 は、直径 100  $\mu\text{m}$  以下の孔であり、例えばドライプロセスの反応性エッチングを用いて形成され、その内壁面に熱酸化膜等の絶縁膜が形成され、燃料側触媒層 4 同士の電氣的絶縁を図っている。

10

なお、この燃料電池 101 は、多孔質シリコン 3 およびキャビティ 14 が省略され、貫通孔 15 が形成されている点を除いて、上記実施の形態 1 の燃料電池 100 と同様に構成されている。

#### 【0029】

このように構成された燃料電池 101 では、燃料である水素ガスが燃料導入口 10 から導入され、各貫通孔 15 から各単電池 106 の燃料側触媒層 4 に供給されるので、上記燃料電池 100 と同様に動作する。

#### 【0030】

従って、この実施の形態 2 においても、上記実施の形態 1 と同様の効果が得られる。

また、この実施の形態 1 では、単電池 106 がダイヤフラム状に形成されているのに対し、この実施の形態 2 では、キャビティ 14 を省略しているため、単電池 106 を構成する膜の燃料圧力に対する強度が大きくなり、耐久性が高められる。

20

#### 【0031】

なお、この実施の形態 2 では、貫通孔 15 を中空に形成するものとしているが、フッ素酸中で電気化学エッチングによりシリコンウエハ 1 の裏面から燃料側触媒層 4 に至るようにスポンジ状の多孔質シリコン層を形成してもよい。

#### 【0032】

実施の形態 3.

この実施の形態 3 による燃料電池 102 は、図 5 に示されるように、燃料側集電電極 16 が燃料側触媒層 4 と多孔質シリコン 3 との間に介装され、酸化剤側集電電極 17 が酸化剤側触媒層 6 に反電解質膜側の面に形成されている。

30

なお、この燃料電池 102 は、燃料側集電電極 16 および酸化剤側集電電極 17 が形成されている点を除いて、上記実施の形態 1 の燃料電池 100 と同様に構成されている。

#### 【0033】

ここで、燃料側集電電極 16 および酸化剤側集電電極 17 は、導電性材料からなる膜であり、例えばチタン、クロム、ニッケル、アルミ、白金、金等の金属、それらの合金あるいはシリサイド、カーボン繊維等の材料が用いられる。そして、燃料側集電電極 16 および酸化剤側集電電極 17 には多数の孔が設けられており、水素や空気が燃料側触媒層 4 および酸化剤側触媒層 6 に導入できるようになっている。

また、燃料側集電電極 16 は、燃料側触媒層 4 の形成工程に先立って、導電性材料からなる膜を成膜・パターニングして形成される。一方、酸化剤側集電電極 17 は、酸化剤側触媒層 6 の形成工程若しくは絶縁体 8 の形成工程の後、導電性材料からなる膜を成膜・パターニングして形成される。

40

#### 【0034】

この実施の形態 3 によれば、燃料側集電電極 16 および酸化剤側集電電極 17 を形成しているため、燃料側触媒層 4 および酸化剤側触媒層 6 の抵抗値を低減することができ、負極 11 と正極 12 との間の電流値を高めることができる。

#### 【0035】

なお、上記実施の形態 3 では、燃料側集電電極 16 および酸化剤側集電電極 17 を形成するものとしているが、燃料側集電電極 16 および酸化剤側集電電極 17 のいずれか一方を

50

形成してもよい。

また、上記実施の形態 3 では、上記実施の形態 1 による燃料電池 100 に燃料側集電電極 16 および酸化剤側集電電極 17 を形成するものとしているが、上記実施の形態 2 による燃料電池 101 に燃料側集電電極 16 および酸化剤側集電電極 17 を形成してもよい。

#### 【0036】

実施の形態 4.

この実施の形態 4 による燃料電池 103 は、図 6 に示されるように、多孔質シリコン 3 に代えて、多孔質シリコン兼燃料側集電電極 20 を形成するものとしている。

尚、他の構成は上記実施の形態 1 と同様に構成されている。

#### 【0037】

多孔質シリコン兼燃料側集電電極 20 は、図 2 の (b) の工程の後に、リンやボロン等の不純物をシリコン窒化膜除去領域 30 からシリコンウエハ 1 にドーピング或いは拡散させて抵抗値を低減させ、その後シリコンウエハ 1 をフッ酸中で電気化学エッチングしてシリコン窒化膜除去領域 30 に  $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$  の深さに多孔質シリコンを形成して構成されている。そして、多孔質シリコン兼燃料側集電電極 20 の表面および内部には熱酸化膜がなく、シリコン表面が現れている。さらに、キャビティ 14 の内側全面に熱酸化膜 2c を形成し、多孔質シリコン兼燃料側集電電極 20 とシリコンウエハ 1 との電氣的絶縁性を高めている。

#### 【0038】

この実施の形態 4 によれば、燃料側集電電極 16 が不要となり、上記実施の形態 3 に比べて、製造プロセスが簡略化され、量産性を向上させることができる。

#### 【0039】

なお、上記実施の形態 4 では、リンやボロン等の不純物をドーピング或いは拡散させて多孔質シリコン層の抵抗値を積極的に低減させて多孔質シリコン兼燃料側集電電極 20 を構成するものとしているが、上記実施の形態 1 における多孔質シリコン 3 の表面および内部のシリコン表面を露出させて集電機能を付与し、多孔質シリコン兼燃料側集電電極としてもよい。

#### 【0040】

実施の形態 5.

この実施の形態 5 による燃料電池 104 では、図 7 に示されるように、燃料排出口 18 が封止用キャップ 9 に少なくとも 1箇所形成されている。

なお、他の構成は上記実施の形態 1 と同様に構成されている。

#### 【0041】

従って、この実施の形態 5 によれば、燃料が燃料導入口 10 から導入され、燃料排出口 18 から排出されるようになる。そこで、燃料として、メタノールなどの液体燃料を用いることができ、燃料の選択の幅が広がる。

#### 【0042】

なお、上記各実施の形態では、燃料電池は 5 つの単電池 106 を直列に接続して構成した単電池直列構造体をシリコンウエハ 1 上に形成するものとして説明しているが、単電池直列構造体を構成する単電池 106 の個数は出力電圧の仕様に合わせて適宜設定されるものである。つまり、携帯電話では約 4V、ノート型のパソコンでは約 11V 以上の電力源が必要となり、これらの電気機器にあわせて必要な電圧が得られるように単電池 106 の個数を設定することになる。

また、上記各実施の形態では、単電池直列構造体は単電池 106 を 1 列に配列して構成されているものとして説明しているが、単電池 106 をシリコンウエハ 1 上にマトリクス状に配列し、それらの単電池 106 を直列に接続するようにしてもよい。

また、上記各実施の形態では、単電池 106 が  $3\text{mm} \times 3\text{mm}$  の大きさに形成されているものとして説明しているが、本発明は IC 製造プロセスと同様な技術を用いているので、単電池 106 の幅や長さは十数  $\mu\text{m}$  オーダーまで小型化が可能となる。さらに、単電池 106 は数百個レベルまで直列接続が可能であり、100V 以上の電圧が得られる小型・薄

10

20

30

40

50

型の平面型燃料電池を実現できる。

【0043】

【発明の効果】

この発明は、以上説明したように、シリコンウエハと、シリコンウエハの表面に互いに離間して形成された複数の多孔質シリコン、上記シリコンウエハの表面の多孔質シリコン非形成領域に形成された絶縁膜と、上記複数の多孔質シリコンのそれぞれの上に成膜された燃料側触媒層、この燃料側触媒層上に成膜された電解質膜およびこの電解質膜上に成膜された酸化剤側触媒層からなる複数の単電池と、上記シリコンウエハの各単電池形成領域の下部に裏面側から上記多孔質シリコンに至るように形成された複数のキャビティと、上記シリコンウエハの裏面に接合されて上記複数のキャビティへの燃料導入空間を形成するとともに、該燃料導入空間に燃料を導入する燃料導入口が形成された封止用キャップとを備え、上記複数の単電池が、異なる単電池の一方の単電池の上記燃料側触媒層と他方の単電池の上記酸化剤側触媒層とをイオン非透過性の導電性材料からなるバリア層を介して電気的に接続して直列に接続され、かつ、上記燃料側触媒層および上記電解質膜の上記酸化剤側触媒層からの露出部が絶縁体に埋設されているので、薄型、小型で高電圧の燃料電池が得られる。

10

【0044】

また、シリコンウエハと、上記シリコンウエハの表面の形成された絶縁膜と、上記シリコンウエハの上記絶縁膜上に互いに離間して成膜された燃料側触媒層、この燃料側触媒層上に成膜された電解質膜およびこの電解質膜上に成膜された酸化剤側触媒層からなる複数の単電池と、上記シリコンウエハの各単電池形成領域の下部に裏面側から上記燃料側触媒層に至るように形成された複数の貫通孔と、上記シリコンウエハの裏面に接合されて上記複数の貫通孔への燃料導入空間を形成するとともに、該燃料導入空間に燃料を導入する燃料導入口が形成された封止用キャップとを備え、上記複数の単電池が、異なる単電池の一方の単電池の上記燃料側触媒層と他方の単電池の上記酸化剤側触媒層とをイオン非透過性の導電性材料からなるバリア層を介して電気的に接続して直列に接続され、かつ、上記燃料側触媒層および上記電解質膜の上記酸化剤側触媒層からの露出部が絶縁体に埋設されているので、薄型、小型で高電圧の耐久性に優れた燃料電池が得られる。

20

【0045】

また、複数の多孔質シリコンを(100)方位のシリコンウエハの表面に互いに離間して形成し、該シリコンウエハおよび該多孔質シリコンの表面を熱酸化する工程と、強アルカリ溶液を用いて、上記シリコンウエハの裏面側から上記多孔質シリコンに至るように該シリコンウエハをエッチングしてキャビティを形成する工程とを有するので、キャビティの形成プロセスが容易で、量産に適する薄型、小型で高電圧の燃料電池の製造方法が得られる。

30

【0046】

また、材料溶液をスピンコート又はスクリーン印刷によりシリコンウエハの表面側に塗布し、その塗布膜をエッチング又はリフトオフでパターニングして燃料側触媒層、電解質膜および酸化剤側触媒層の少なくとも1つを形成する工程を有するので、精度よく膜を形成でき、量産に適する薄型、小型で高電圧の燃料電池の製造方法が得られる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施の形態1に係る燃料電池を示す断面図である。

【図2】この発明の実施の形態1に係る燃料電池の製造方法を説明する工程断面図である。

【図3】この発明の実施の形態1に係る燃料電池の製造方法を説明する工程断面図である。

【図4】この発明の実施の形態2に係る燃料電池を示す断面図である。

【図5】この発明の実施の形態3に係る燃料電池を示す断面図である。

【図6】この発明の実施の形態4に係る燃料電池を示す断面図である。

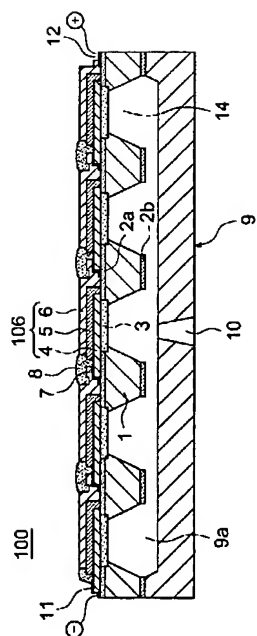
【図7】この発明の実施の形態5に係る燃料電池を示す断面図である。

50

【符号の説明】

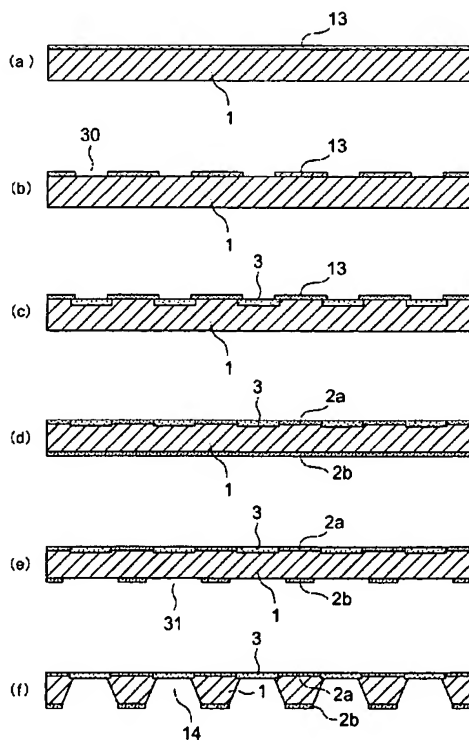
1 シリコンウエハ、2a 絶縁膜、3 多孔質シリコン、4 燃料側触媒層、5 電解質膜、6 酸化剤側触媒層、7 バリア層、8 絶縁体、9 封止用キャップ、9a 凹部（燃料導入空間）、10 燃料導入口、14 キャビティ、15 貫通孔、16 燃料側集電電極、17 酸化剤側集電電極、18 燃料排出口、20 多孔質シリコン兼燃料側集電電極、100、101、102、103、104 燃料電池。

【 圖 1 】

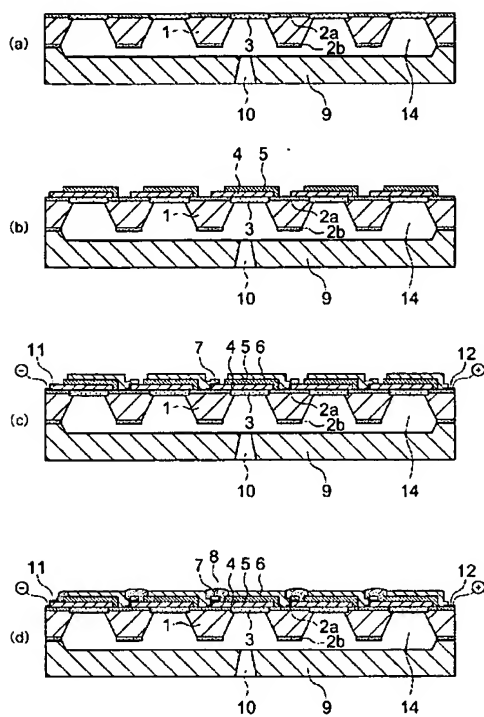


1: シリコンウエハ 2a: 絶縁膜 3: 多孔質シリコン 4: 燃料側触媒層 5: 電解質膜  
6: 酸化側触媒層 7: バリア層 8: 接合体 9: 封印キャップ 9a: 凹部(燃料導入空間)  
10: 燃料導入口 14: キヤビティ 100: 燃料電池 106: 単電池

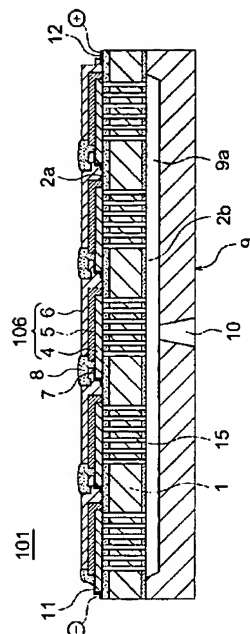
【 ㊦ 2 】



【図 3】

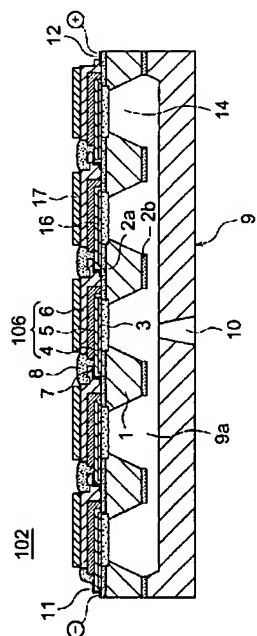


【図 4】



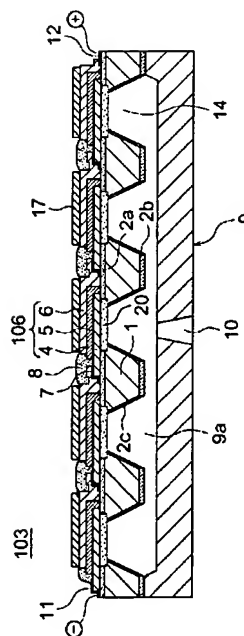
15: 溝通孔 101: 燃料電池

【図 5】



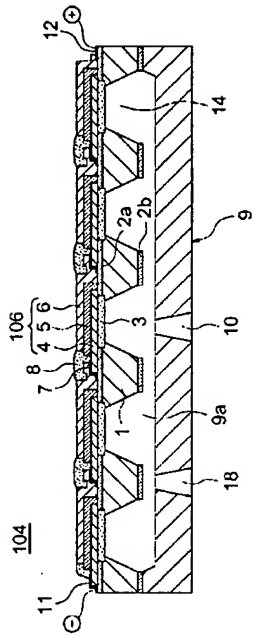
16: 燃料側電極層 17: 酸化剤側電極層 102: 燃料電池

【図 6】



20: 多孔質シリカ-炭燃料側電極層 103: 燃料電池

【図 7】



18: 燃料排出口 104: 燃料入口

---

フロントページの続き

- (72)発明者 松浦 司  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 高橋 貢  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 言上 佳秀  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 福本 久敏  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 相原 茂  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 井 治  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 佐藤 剛彦  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 矢部 秀毅  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 深見 達也  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- Fターム(参考) 5H026 AA02 BB00 BB01 BB04 BB10 CV06 EE11